

# ASYMMETRIC 1,4-PHENYLENEDIAMINE DERIVATIVE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

**Patent number:** JP2004026732  
**Publication date:** 2004-01-29  
**Inventor:** IIDA KOUICHIRO; SATO YOSHIHARU  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
 - **international:** *H01L51/50; C07C211/55; C07C211/61; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; C07C211/00; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C07C211/55; C07C211/61; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22*  
 - **european:**  
**Application number:** JP20020186373 20020626  
**Priority number(s):** JP20020186373 20020626

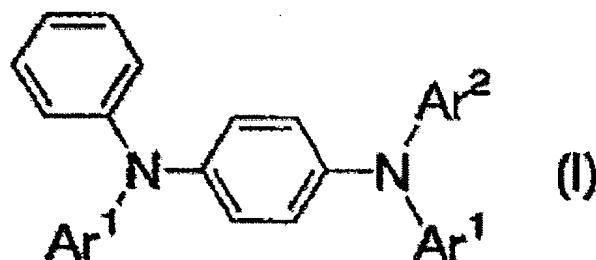
**Report a data error here**

## Abstract of JP2004026732

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a highly heat-resistant new compound having high noncrystallinity and high positive hole transport ability, and to provide an organic electroluminescent device using the compound, drivable at low voltages, having high drive stability/heat resistance, and showing stable luminescent properties.

**SOLUTION:** An asymmetric 1,4-phenylenediamine derivative as the new compound is represented by formula(I)[ wherein, Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>2</sub> are each a (substituted) aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group, totaling >=10 in the number of carbon atoms, wherein the substituent(s) are one or more groups selected from alkyl, alkenyl, alkynyl, aralkyl, acyl, alkoxy carbonyl, alkoxy, aryloxy, amino, aromatic hydrocarbon group and aromatic heterocyclic group, and these groups may further be substituted ].

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26732

(P2004-26732A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. 7

C07C 211/55

C07C 211/61

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F 1

C07C 211/55

C07C 211/61

C09K 11/06 690

H05B 33/14 A

H05B 33/22 D

テーマコード(参考)

3K007

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2002-186373 (P2002-186373)

(22) 出願日

平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

(72) 発明者

飯田 宏一朗

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者

佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB06 AB14 DB03

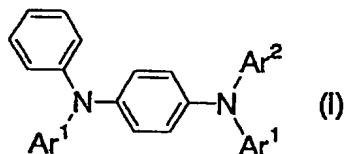
4H006 AA01 AB92

(54) 【発明の名称】 非対称1, 4-フェニレンジアミン誘導体、及びこれを用いた有機電界発光素子

## (57) 【要約】

【課題】 非晶質性および正孔輸送能が高く耐熱性に優れた新規化合物と、該化合物を用いた、低電圧駆動が可能で駆動安定性・耐熱性に優れ、安定した発光特性を示す有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表される非対称1, 4-フェニレンジアミン誘導体。



10

(一般式(I)中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも合計炭素数が10以上である。)

該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシリル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基から選ばれた1以上の基であり、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。)

【選択図】 なし

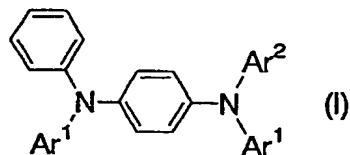
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体。

## 【化 1】



10

(一般式 (I) 中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも合計炭素数が 10 以上である。)

該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基から選ばれた 1 以上の基であり、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。)

## 【請求項 2】

一般式 (I) において、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が異なる基である請求項 1 記載のフェニレンジアミン誘導体。 20

## 【請求項 3】

一般式 (I) において、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が同一の基である請求項 1 記載のフェニレンジアミン誘導体。

## 【請求項 4】

陽極、発光層および陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、陽極と陰極との間に、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のフェニレンジアミン誘導体を含む層を有することを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【請求項 5】

フェニレンジアミン誘導体を含む層を、陽極と発光層との間に有する、請求項 4 記載の有機電界発光素子。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体、及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスとしての有機電界発光素子に設けられる、正孔輸送層の形成材料として好適な非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体、及び非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体を含む層を形成した有機電界発光素子に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II-VI 族化合物半導体である  $ZnS$ 、 $CaS$ 、 $SrS$  等に、発光中心である  $Mn$  や希土類元素 ( $Eu$ 、 $Ce$ 、 $Tb$ 、 $Sm$  等) をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は

- 1) 交流駆動が必要 (50 ~ 1000 Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い (~200 V)、
- 3) フルカラー化が困難、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

40

50

## 【0003】

しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになつた。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (App. 1. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に達しつつある。

## 【0004】

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ (p-フェニレンビニレン)、ポリ [2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ (3-アルキルチオフェン) 等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

## 【0005】

有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイやバックライト等の光源に応用するためには、素子の信頼性を十分に確保する必要がある。しかしながら、従来の有機電界発光素子では耐熱性が不十分であり、素子の環境温度やプロセス温度の上昇により電流-電圧特性が高電圧側にシフトしたり、素子駆動時の局所的なジュール発熱により寿命が低下したり、非発光部分 (ダークスポット) の発生及び増加等の劣化が避けられなかつた。

## 【0006】

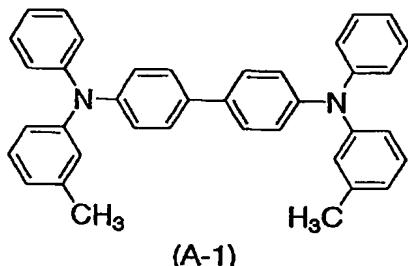
これらの劣化の主原因は、有機層の薄膜形状の劣化である。この薄膜形状の劣化は素子駆動時の発熱等による温度上昇で、有機非晶質薄膜の結晶化 (又は凝集) 等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは電荷輸送における高いエネルギー障壁、材料の対称性に由来する高い結晶性、および、低いガラス転移温度 (以下  $T_g$  と略す) に由来すると考えられる。

## 【0007】

これまでに有機電界発光素子の正孔輸送材料としてよく用いられている代表的な芳香族アミン化合物には融点が低く対称性が高いものが多い。以下にその例を示す。

## 【0008】

## 【化2】



## 【0009】

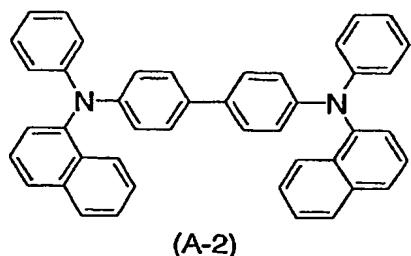
## 【化3】

10

20

30

40



## 【0010】

10

上記  $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (A-1、通常TPDと呼ばれる) の  $T_g$  は  $60^{\circ}\text{C}$  であり C2 対称軸を有する。また、TPD と同様に C2 対称な 1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン骨格をもつ 4,4'-ビス [ $N$ -(1-ナフチル),  $N$ -フェニルアミノ] ビフェニル (A-2) の  $T_g$  は  $96^{\circ}\text{C}$  (電子情報通信学会技術研究報告、OME 95-54、1995年) である。

## 【0011】

20

これらの芳香族アミン化合物から形成される有機非晶質薄膜では、化合物の対称性および低いガラス転移温度のために、温度上昇により結晶化したり、正孔輸送層と発光層の2層型素子構造においては相互拡散現象を起こしたりする。さらに、これらの芳香族アミン化合物は正孔輸送能が不十分なために、該化合物を正孔輸送材料として用いた有機電界発光素子は、駆動させた際に電荷の注入バランスが崩れて正孔空間電荷が形成されるため、電子注入量が増大して発光材料の還元劣化を引き起こす。そして、その結果、素子の発光特性、特に駆動電圧が高くなる劣化現象が現れ、最終的には駆動寿命の低下につながる。

## 【0012】

20

さらに、1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン骨格を有する材料に比べて高い正孔輸送能を持つと考えられる、1,4-フェニレンジアミンを正孔輸送層として用いることが提案されている (WO 95/09147) が、ここで例示されている化合物はすべて C2 対称軸を有し非常に結晶化しやすく、素子の駆動寿命は実用特性に達していない。

## 【0013】

30

一方、低分子量化合物の代わりに高分子材料を有機電界発光素子の正孔輸送材料として用いる試みも行われておらず、例えばポリビニルカルバゾール (電子情報通信学会技術研究報告、OME 90-38、1990年)、ポリシラン (Appl. Phys. Lett.、59卷、2760頁、1991年)、ポリフオスファゼン (第42回高分子学会年次大会、I-8-07 及び I-8-08、1993年) 等が報告されている。しかし、ポリビニルカルバゾールは  $200^{\circ}\text{C}$  と高い  $T_g$  を有するものの正孔のトラップ等の問題があり耐久性は低く、ポリシランは光劣化等により駆動寿命が数秒と短く、ポリフオスファゼンはイオン化ポテンシャルが高く従来の芳香族ジアミンを凌ぐ特性は示していない。

## 【0014】

40

この他に、芳香族ジアミン化合物をポリカーボネートやポリメチルメタクリレートに 30 ~ 80 重量% 分散させた正孔輸送層も検討されているが (Jpn. J. Appl. Phys.、31卷、L960頁、1992年)、低分子化合物が可塑剤として作用して  $T_g$  を下げ、素子特性も芳香族ジアミン化合物を単独で使用した場合と比較して低下している。

## 【0015】

このように、現在においては、有機電界発光素子の実用化に向けて、素子の耐熱性及び駆動寿命に大きな問題を抱えているのが実状である。

有機電界発光素子の耐熱性が改善されず、発光特性が不安定なことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない特性である。特に車載用表示への

50

応用を考える上では深刻である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、耐熱性、駆動安定性に優れ、低電圧駆動が可能で、高温においても安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を実現し得る新規非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体と、この非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体を用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

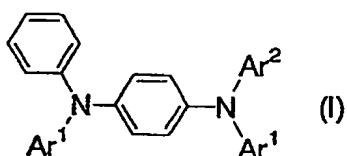
【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は、下記一般式(I)で表されることを特徴とする。

【0018】

【化4】



【0019】

(一般式(I)中、Ar¹およびAr²は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも合計炭素数が10以上である。)

該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基から選ばれた1以上の基であり、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。)

上記一般式(I)で表される1,4-フェニレンジアミン誘導体は、その分子構造から非晶質性が非常に高く、容易には結晶化しない非晶質薄膜を得ることが可能である。また、本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は4.9～5.3eV程度の適度なイオン化ポテンシャルを有し、かつ、基底状態とラジカルカチオン種との間の原子配置変化がごく小さいため、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として用いたとき、高い正孔輸送能を示す。

【0020】

また、本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極を順次積層してなり、陽極と陰極との間に、本発明のフェニレンジアミン誘導体を含む層を有することを特徴とし、好ましくは該層を陽極と発光層との間に有するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は前記一般式(I)で表わされる。

一般式(I)において、Ar¹およびAr²は各々独立に、例えばフェニル基、ナフチル基またはフェナンチル基などの芳香族炭化水素環、あるいはピリジル基、チエニル基、フェナントリジル基またはカルバゾリル基などの芳香族複素環を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。好ましくは、5または6員環の、単環または2～4縮合環である。また、環の種類については芳香族炭化水素基が好ましい。

【0022】

上記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基はいずれも置換基を有していてもよく、本発明のフェニレンジアミン誘導体の特徴である非対称性の効果の点から、Ar¹およびAr²

10

20

30

40

50

<sup>2</sup> における置換基も含めた炭素数の合計は 10 以上である必要がある。

$A_r^1$  および  $A_r^2$  の、芳香族炭化水素環及び／又は芳香族複素環が有する置換基として、具体的にはメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基；ビニル基等の炭素数 2 ~ 11 のアルケニル基；エチニル基等の炭素数 2 ~ 11 のアルキニル基；ベンジル基等の炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基；アセチル基等の炭素数 2 ~ 11 のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 2 ~ 11 のアルコキシ基；フェノキシ基等の炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基等の炭素数 2 ~ 20 のジアルキルアミノ基；メチルフェニルアミノ基などの炭素数 7 ~ 30 のアルキルアリールアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などの炭素数 12 ~ 30 のジアリールアミノ基；フェニル基、ナフチル基などの炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基；ピリジル基、チエニル基などの 5 または 6 員環の単環または 2 ~ 3 縮合環である芳香族複素環基等が挙げられる。これらの中でもアルキル基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基が、より好ましい。

10

#### 【0023】

上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基は、いずれも更に置換基を有していても良い。この「更なる置換基」としては、特に制限はないが、例えばアルキル基、芳香族炭化水素基などが挙げられる。

20

#### 【0024】

一般式 (I) において、 $A_r^1$  および  $A_r^2$  は同じでも異なっていても良いが、より非対称性が増すことから、有機電界発光素子の材料としては、異なっている方が好ましい。

また、合成が容易でコスト面で有利であるという点からは、同じである方が好ましい。

#### 【0025】

以下に、一般式 (I) で表されるフェニレンジアミン誘導体の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0026】

#### 【表 1】

表1

番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		

10

20

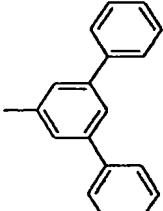
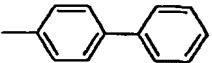
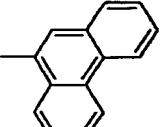
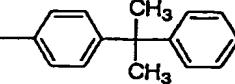
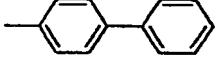
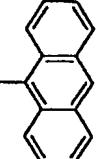
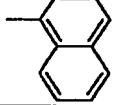
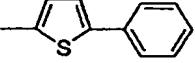
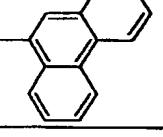
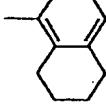
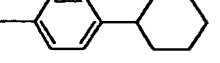
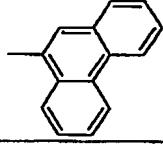
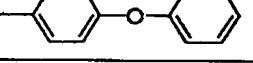
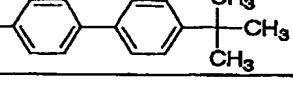
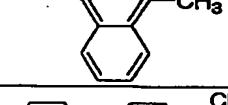
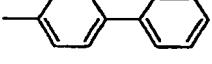
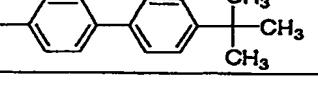
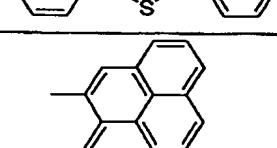
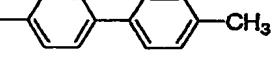
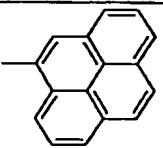
30

40

【0027】

【表2】

表1(つづき)

12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		

10

20

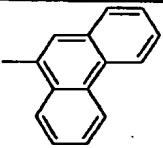
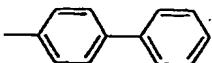
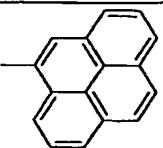
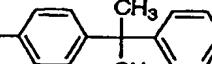
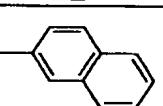
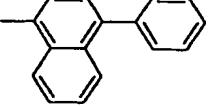
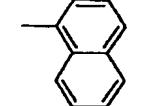
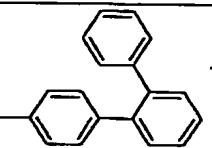
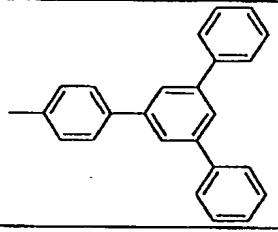
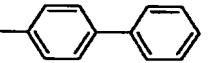
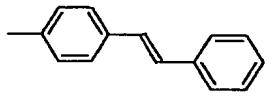
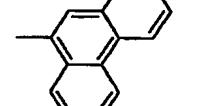
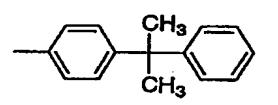
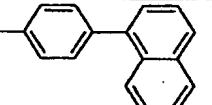
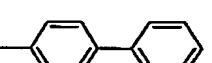
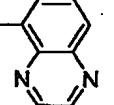
30

40

【0028】

【表3】

表1 (つづき)

22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		

10

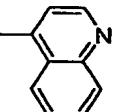
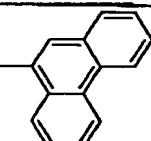
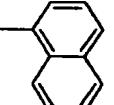
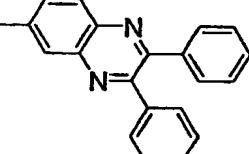
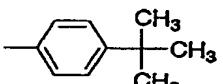
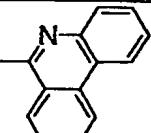
20

30

【0029】

【表4】

表1 (つづき)

30		
31		
32		

10

20

40

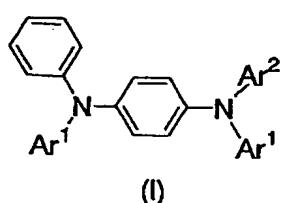
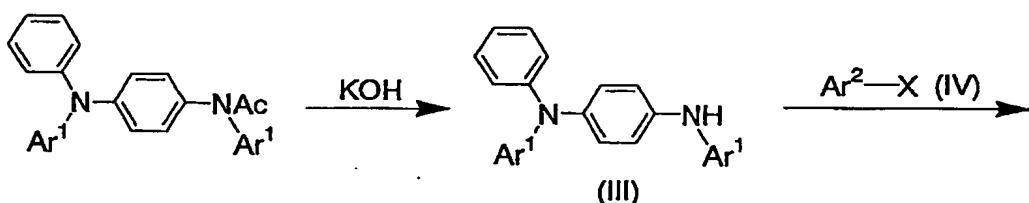
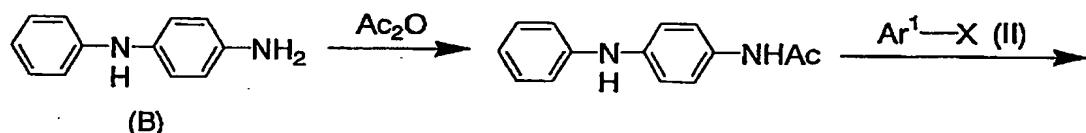
## 【0030】

本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は、例えば次のようにして、多くても1回の保護、脱保護を経ることで簡単に製造される。

(1) 一般式(I)において $Ar^1$ と $Ar^2$ が異なる場合は、下記一般式(B)で表される化合物を無水酢酸等と反応させて1級アミンをアセチル基等で保護し、次に一般式(I I)で表される芳香族ハロゲン化物と反応させた後、水酸化カリウム等の塩基と反応させる。得られた一般式(I I I)で表される中間体を、一般式(I V)で表される芳香族ハロゲン化物と反応させることにより、本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体が得られる。(一般式(I I)～(I V)中、 $Ar^1$ および $Ar^2$ は一般式(I)におけると同義である)。

## 【0031】

## 【化5】



## 【0032】

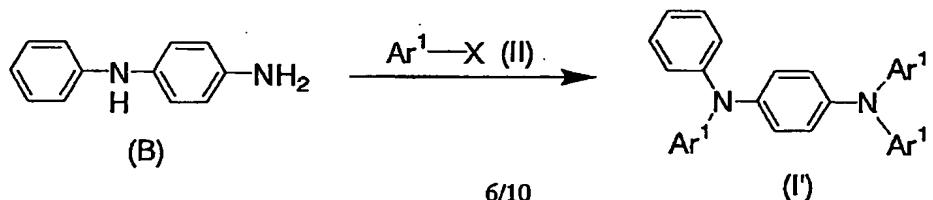
(2) 一般式(I)において、 $Ar^2$ が $Ar^1$ と同じ場合は下記一般式(I')のように表され、下記一般式(B)で表される化合物を、一般式(I I)で表される芳香族ハロゲン化物と反応させることにより得られる。(一般式(I')および(I I)中、 $Ar^1$

50

は一般式 (I) における  $\text{Ar}^1$  と同義である)。

【0033】

【化6】



10

【0034】

次に、本発明の有機電界発光素子について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極が順次積層してなり、陽極と陰極との間に、前述した本発明のフェニレンジアミン誘導体を含む層を有することを特徴とする。特に、該フェニレンジアミン誘導体を含む層を、陽極と発光層との間に有することが好ましい。

【0035】

以下に図面を参照して、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

図1および2は、本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であるが、本発明の有機電界発光素子は、何ら図示の構造に限定されるものではない。図1および2において、1は基板、2は陽極、3は陽極バッファ層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。

20

【0036】

基板1は、有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英板やガラス板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板またはシートが好ましい。なお、基板に合成樹脂を使用する場合には、ガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低いと、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがある。従って、基板に合成樹脂を用いる場合には、基板の片面又は両面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を高めることが好ましい。

30

【0037】

基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの導電性の金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより形成される。陽極2は、通常、基板1上へのスパッタリング、真空蒸着などにより形成されることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などで陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液中に分散させて、基板1上に塗布する方法により形成することもできる。さらに、導電性高分子で陽極2を形成する場合には、電解重合により基板1上に直接重合薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子溶液を塗布する方法によることもできる(Appl. Phys. Lett., 60卷, 2711頁, 1992年)。陽極2は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料の積層構造とすることも可能である。

40

【0038】

陽極2は、不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。通常は、可視光の透過率が60%以上、特に80%以上であることが好ましい。この透明性を確保するために、陽極2の厚みの上限は通常1000nm、好ましくは500nmであり、下限は通常5nm、好ましくは10nmである。不透明でよい場合は陽極2の厚さは任意であり、所望により金属で形成して基板1を兼ねてもよい。

50

## 【0039】

図1に示す構成の素子の場合、陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4の材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定な非晶質膜を形成することができ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。従って、5.2eV以下のイオン化ポテンシャルを有し、かつ、可逆な酸化還元能を有する非対称形の材料が好ましい。

## 【0040】

前記一般式(I)で表される本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体はこれらの条件を十分に満たすため、本発明の有機電界発光素子においては、該フェニレンジアミン誘導体を後述する陽極7と発光層5との間に設けられる正孔注入・輸送性の層形成材料として使用することが好ましい。

以下、本発明のフェニレンジアミン誘導体を、正孔輸送層4の材料として使用する場合を例に説明する。

## 【0041】

本発明のフェニレンジアミン誘導体を含む正孔輸送層4は、塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極2上に形成される。塗布法にて形成する場合には、本発明のフェニレンジアミン誘導体を溶媒に溶解し、さらに必要応じて、正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加して調製した塗布溶液を、スピンドル法など公知の塗布方法により陽極2上に塗布し、乾燥すればよい。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が用いられる。正孔輸送層4に占めるバインダー樹脂量が多いと正孔移動度が低下するので、バインダー樹脂は正孔輸送層4中の含有量が50重量%以下となるように用いるのが好ましい。

## 【0042】

真空蒸着法にて層形成する場合には、本発明のフェニレンジアミン誘導体を収容したルツボを真空容器内に設置し、陽極2をルツボに対向させて配置する。真空容器内を真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱してフェニレンジアミン誘導体を蒸発させ、発生した蒸気を陽極2上に蒸着させる。

なお、正孔輸送層4は、本発明のフェニレンジアミン誘導体を1種類のみ含有していても良く、また2種以上含有していても良い。また、本発明の素子の性能を損なわない範囲で、本発明のフェニレンジアミン誘導体以外に、公知の正孔輸送性材料をも含有していても良い。

## 【0043】

公知の正孔輸送性材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したものの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したものの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6

10

20

30

40

50

— 25659号公報) などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0044】

これら公知の正孔輸送性材料を併用する場合にも、本発明のフェニレンジアミン誘導体を用いた層形成方法として前述したものと同様の方法で、正孔輸送層4を形成することができる。

上記正孔輸送層4には、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラーレン類(特開平5-331458号公報)等の電子受容性化合物を、前記正孔輸送性材料の総量に対し10<sup>-3</sup>~10重量%の濃度でドープすることにより、フリーキャリアとしての正孔を生成させてもよい。このようにすると一般に、素子の駆動電圧を低くすることができるため好ましい。

10

20

30

40

【0045】

正孔輸送層4における本発明のフェニレンジアミンの含有量は、該層に含まれる正孔輸送性材料の総量中50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

正孔輸送層4の膜厚の上限は、通常300nm、好ましくは100nmであり、下限は通常10nm、好ましくは30nmである。このように薄い正孔輸送層4は、薄い膜を一様に形成することが容易な真空蒸着法により形成することができるため好ましい。

【0046】

図1に示す層構成の素子において、正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極7から注入された電子と陽極2から注入された正孔を効率よく再結合し、かつ再結合により励起されて効率よく発光する材料より形成される。

このような条件を満たし、蛍光を示す発光層を形成する化合物としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの錯体化合物(特開平6-322362号公報)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ビススチリルアリーレン誘導体(特開平2-247278号公報)、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの錯体化合物(特開平8-315983号公報)、シロール誘導体等が挙げられる。また、前述の正孔輸送性材料のうち、蛍光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることができる。

【0047】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、上述のような発光層材料をホスト材料とし、これに対して蛍光色素をドープすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体(特開平4-335087号公報)、キナクリドン誘導体(特開平5-70773号公報)、ペリレン等の縮合多環芳香族環(特開平5-198377号公報)などを、ホスト材料に対して0.1~10重量%ドープすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0048】

ドープ用色素としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。例えば、青色蛍光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。これら以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究、8巻、694頁、803頁、958頁(1980年);同9巻、85頁(1981年)に列挙されている蛍光色素などが、発光層用のドープ用色素として使用できる。

50

## 【0049】

また、発光を示す発光層は、発光性ドーパント（発光色素と称す）とホスト化合物から形成される。

発光色素としては、例えば2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金（II）等のポルフィリン錯体（U.S.P. 6, 303, 238号公報）、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウムなどの有機イリジウム錯体（WO 00/70655号公報）、ビス（2-チエニルピリジン）白金などの有機白金錯体（WO 00/57676号公報）、ビス（2-（2'-ベンゾチエニル）-ピリジナト）イリジウム（アセチルアセトナト）等の混合配位子有機金属錯体（WO 01/41512号公報）などが挙げられる。

10

## 【0050】

発光発光層におけるホスト材料としては、例えば4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体（WO 00/70655号公報）、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（U.S.P. 6, 303, 238号公報）、2, 2', 2"-（1, 3, 5-ベンゼントリル）トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]（App. 1. Phys. Lett., 78巻, 1622項, 2001）、ポリビニルカルバゾール（特開2001-257076号公報）等が挙げられる。

20

## 【0051】

発光層5も、前述の正孔輸送層4と同様の方法で形成することができる。

上述の蛍光発光層または発光発光層において、ホスト材料に対して蛍光色素および/または発光色素をドープするには、塗布法の場合、発光層形成用塗布液にドープ用色素をも配合しておけばよく、また真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料とドープ用色素を共蒸着する方法や、これらの蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法などが挙げられる。

20

## 【0052】

上記各ドーパントが発光層中にドープされる場合、通常は、発光層の膜厚方向において均一にドープされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層側の界面近傍にのみドープしたり、逆に、陰極側の界面近傍にドープしてもよい。

発光層5の膜厚の上限は、通常200nm、好ましくは100nmであり、下限は通常10nm、好ましくは20nmである。

30

## 【0053】

図1に示す構成の素子において、発光層5の上に設けられる陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料と同様の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。

30

## 【0054】

具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。

40

低仕事関数金属から成る陰極7を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することにより、素子の安定性が増すため好ましい。この安定な金属層としてはアルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使用される。

## 【0055】

また、陰極7の発光層5側界面にLiF、Li<sub>2</sub>O等の極薄膜（0.1~5nm）を設けることでも、素子の効率を向上させる有効な方法であり、好ましい（App. 1. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年）。

図1の構成の素子では、正孔輸送層4は陽極2からの正孔注入機能および正孔輸送機能を果たしており、発光層5は陰極7からの電子注入・輸送機能とともに発光機能をも果たし

50

ている。しかし、本発明の有機電界発光素子の、更なる発光特性や駆動安定性の向上のために、例えば図2および図3に示す様に、陽極2と正孔輸送層4の間に陽極バッファ層3を設けたり、図3に示す様に発光層5と陰極7の間に電子輸送層6を設けるなど、機能毎に層を分ける構造、すなわち機能分離型の素子にすることも可能である。

## 【0056】

図2および図3に示す素子が有する陽極バッファ層3は、陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために設けられる。陽極バッファ層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2とのコンタクトが良く均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高いことなどが挙げられ、特に融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上であることが好ましい。さらにイオン化ポテンシャルが低く陽極2からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

10

## 【0057】

陽極バッファ層3の材料として、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドロゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-（9-アントリル）-N,N'-ジ-p-トリルアニリン（特開平3-111485号公報）、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン（特開平4-145192号公報）、ポリアニリン（App1.Phys.Lett., 64巻、1245頁、1994年参照）等の有機化合物や、スペッタ・カーボン膜（特開平8-31573号公報）やバナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会、27a-SY-9、1996年）が報告されている。

20

## 【0058】

これらの中で、陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していても良いし、無金属のものでもよい。

これらの化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

## ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィンコバルト (I I)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィン銅 (I I)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィン亜鉛 (I I)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィンバナジウム (I V) オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン-29H, 31H-フタロシアニン

銅 (I I) フタロシアニン

30

亜鉛 (I I) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅 (I I) 4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

また上記以外に、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平11-251067号公報、特開2000-159221号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドープしてなる層（特開平11-283750号公報、特開2000-36390号公報、特開2000-150168号公報、特開2001-223084号公報など）なども好

40

50

ましい。

【0059】

陽極バッファ層3も、前述した正孔輸送層4と同様の方法で薄膜形成可能であるが、無機物で形成される場合にはさらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法を採用することもできる。

陽極バッファ層3の膜厚の上限は、通常200nm、好ましくは100nmであり、下限は通常3nm、好ましくは10nmである。

【0060】

また発光層5と陰極7との間には、有機電界発光素子の発光効率を向上させるため、図3に示すように、さらに電子輸送層6を積層することもできる。電子輸送層6を形成する材料は、陰極7からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が大きいことが要求される。この様な電子輸送性材料としては、既に発光層5の形成材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体、オキサジアゾール誘導体 (App1. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他) やそれらをポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等の樹脂に分散したもの (App1. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年) 、フェナントロリン誘導体 (特開平5-331459号公報) 、2-t-ブチル-9, 10-N, N'-ジシアノアントラキノンジイミン (Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年) 、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。

【0061】

電子輸送層6の膜厚の上限は、通常200nm、好ましくは100nmであり、下限は通常5nm、好ましくは10nmである。

電子輸送層6も、前述した正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法などにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

さらに、陰極7と発光層5又は電子輸送層6とのコンタクトを向上させるために、両者の間に有機化合物からなる陰極界面層を設けてもよい。この陰極界面層に用いられる化合物としては、芳香族ジアミン化合物 (特開平6-267658号公報) 、キナクリドン化合物 (特開平6-330031号公報) 、ナフタセン誘導体 (特開平6-330032号公報) 、有機シリコン化合物 (特開平6-325871号公報) 、有機リン化合物 (特開平5-325872号公報) 、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物 (特開平8-60144号公報) 、N-ビニルカルバゾール重合体 (特開平8-60145号公報) 等などが例示できる。

【0062】

このような陰極界面層の膜厚の上限は、通常100nm、好ましくは2nmであり、下限は通常2nm、好ましくは5nmである。

また、陰極界面層を設ける代わりに、発光層5又は電子輸送層6の、陰極7側の界面近傍に、上記陰極界面層の材料を50重量%以上含む領域を設けても良い。本発明の有機電界発光素子は、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2または図3に示した前記各層構成とは逆の順に、積層することも可能である。更に、図1ないし図3に示した各層以外にも、陽極又は陰極と発光層との間に任意の層を有していても良い。

【0063】

本発明の有機電界発光素子は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

なお、本発明の非対称1, 4-フェニレンジアミン誘導体は、基本的に正孔注入・輸送性の層には使用可能であるので、図1ないし図3における正孔輸送層に限らず、陽極-発光層間に設けられるいずれの層にも採用することが可能である。

10

20

30

40

50

## 【0064】

## 【実施例】

次に、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例の記載に限定されるものではない。

## 実施例1：例示化合物1の合成

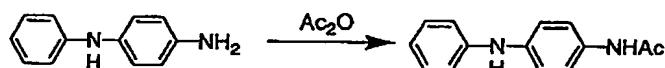
## 1) N-アセチル-N'-(4-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの合成

N-フェニル-1,4-フェニレンジアミン 22.1 g (0.12 mol) を THF 40 mL に溶かした溶液に、トリエチルアミン 6 mL 存在下、0°C で無水酢酸 20 mL を滴下し 30 分反応させた。反応終了後、ヘキサンに再沈殿させ、水で洗浄した後、減圧乾燥させることにより、白色粉末 25.4 g (0.11 mol, 収率 93%) を得た。

10

## 【0065】

## 【化7】



## 【0066】

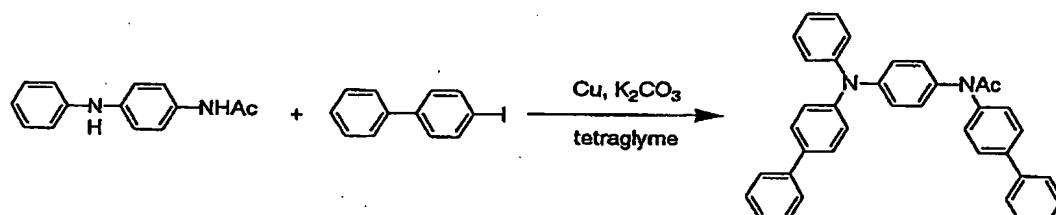
## 2) N-アセチル-N,N'-ビス(4-ビフェニル)-N'-(4-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの合成

N-アセチル-N'-(4-フェニル-1,4-フェニレンジアミン) 1.92 g (8.49 mol)、4-ヨードビフェニル 5.69 g (20.3 mmol)、炭酸カリウム 4.70 g (34.0 mmol)、銅 1.08 g (17.0 mmol) にテトラエチレングリコールジメチルエーテル 15 mL を加え、窒素下、160°C で 10 時間反応させた。反応終了後、反応液に THF を加え、不溶物を濾別した。濾液に含まれる THF を減圧留去した後、メタノール/水 (2/1) 混合溶液に注ぎ、得られた沈殿物を濾過により回収した。この沈殿物をメタノールで洗浄することにより薄褐色粉末 4.26 g (8.03 mmol, 収率 95%) が得られた。

20

## 【0067】

## 【化8】



30

## 【0068】

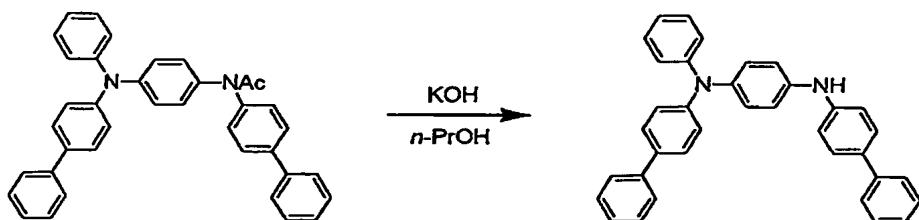
## 3) N,N'-ビス(4-ビフェニル)-N-(4-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの合成

40

N-アセチル-N,N'-ビス(4-ビフェニル)-N'-(4-フェニル-1,4-フェニレンジアミン) 4.26 g (8.03 mmol)、水酸化カリウム 0.69 g (1.2 mmol) にプロパノール 25 mL を加え、85°C で 5 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去した後、水で洗浄し乾燥した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) によって精製し、メタノールで洗浄することにより乳白色粉末 1.76 g (3.61 mmol, 収率 45%) が得られた。

## 【0069】

## 【化9】



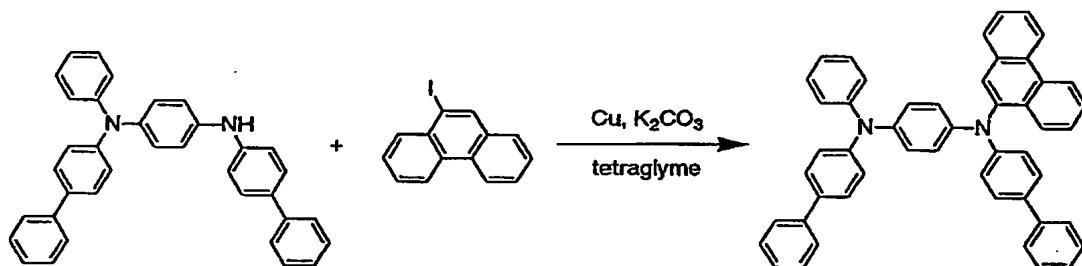
## 【0070】

4) *N*, *N*'-ビス(4-ビフェニル)-*N*-(9-フェナントル)-*N*'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン(例示化合物1)の合成 10

*N*, *N*'-ビス(4-ビフェニル)-*N*-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン1. 7 7  
6 g (3. 61 mmol)、9-ヨードフェナントレン1. 43 g (4. 69 mmol)  
1)、炭酸カリウム0. 75 g (4. 7 mmol)、銅0. 23 g (3. 6 mmol)  
にテトラエチレンジメチルエーテル7 mlを加え、窒素下、180°Cで10  
時間反応させた。反応終了後、反応液にクロロホルムを加え、不溶物を濾別した。濾液に  
含まれるクロロホルムを減圧留去した後、メタノールに注ぎ、得られた沈殿物を濾過により  
回収した。この沈殿物をメタノールで洗浄することにより黄色粉末2. 39 g (3.  
59 mmol, 収率99%)が得られた。

## 【0071】

## 【化10】



## 【0072】

この黄色粉末1. 20 gを昇華精製したところ、薄黄色アメ状固体0. 51 g(収率43%)が回収された。回収物の質量分析を行ったところ、分子量が664であったことから、該薄黄色アメ状固体が例示化合物1であることを確認した。該薄黄色アメ状固体の1H-NMR測定結果を下記に示す。また、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところ、T<sub>g</sub>は117°Cであった。融点は高い非晶質性のために検出できなかった。該化合物からなる薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5. 16 eVであった。

<sup>1</sup>H-NMR (C6D6, 400 MHz)

8. 51 (d, 1 H, J = 5. 0)  
8. 46 (d, 1 H, J = 5. 0)  
8. 35 (dd, 1 H, J = 5. 0, 0. 8)  
7. 70 (s, 1 H)  
7. 48-7. 41 (m, 6 H)  
7. 41-7. 34 (m, 6 H)  
7. 33-7. 28 (m, 2 H)  
7. 22-7. 14 (m, 8 H)  
7. 12-7. 04 (m, 7 H)  
7. 01 (dd, 2 H, J = 5. 7, 1. 5)  
6. 84 (tt, 1 H, J = 4. 7, 0. 7)

20

30

40

50

## 実施例 2

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

## 【0073】

ガラス基板 1 上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 120 nm 堆積したもの (ジオマテック社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗 15 Ω / sq) を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素プローブで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

10

## 【0074】

次に、陽極バッファ層 3 として下記繰り返し単位からなる芳香族ジアミン含有ポリエーテル (C-1) (単独重合体。重量平均分子量 47600; ガラス転移温度 183°C) 及びこの (C-1) に対し 10 重量% の下記化合物 (C-2) を下記の条件で、上記パターン形成した ITO 基板上にスピノコートした。

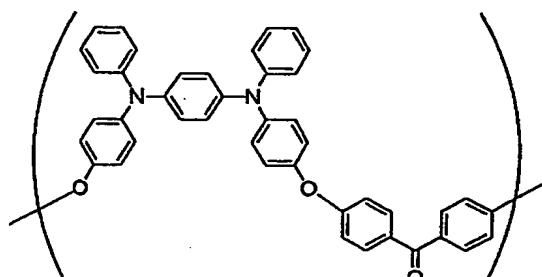
20

溶媒	シクロヘキサン
C-1	1.3 [mg / ml]
C-2	1.3 [mg / ml]
スピナ回転数	1500 [rpm]
スピナ回転時間	30 [秒]
乾燥条件	100°C - 1.5 h

20

## 【0075】

## 【化 11】

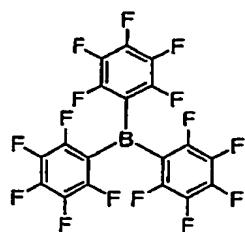


(C-1)

30

## 【0076】

## 【化 12】



(C-2)

40

## 【0077】

上記のスピノコートにより 45 nm の膜厚の均一な薄膜形状を有する陽極バッファ層 3 を形成した。

次に、陽極バッファ層 3 を塗布成膜した基板 1 を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 2.

50

$7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0078】

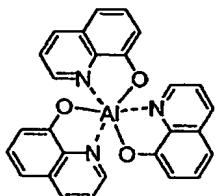
この装置内に配置されたセラミックルツボに例示化合物1を入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。蒸着時の真圧度は  $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度  $0.10 \sim 0.28$  nm/秒 (平均  $0.21$  nm/秒) で膜厚  $40$  nm の正孔輸送層4を成膜した。

引続き、発光層5の材料として、以下の構造式(D-1)および(D-2)に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、Al ( $C_9H_6NO$ )<sub>3</sub>およびルブレンを同時に蒸着した。アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体に対するルブレンの割合は2.0 vol. %になるようにした。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体の蒸着時の真圧度は  $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は  $0.15$  nm/秒であった。またルブレンの蒸着速度は  $0.003$  nm/秒であった。このように蒸着された発光層5の膜厚は  $30$  nm であった。

10

【0079】

【化13】

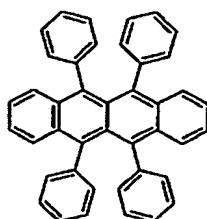


(D-1)

20

【0080】

【化14】



(D-2)

30

【0081】

続いて、電子輸送層6としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、Al ( $C_9H_6NO$ )<sub>3</sub>、を正孔輸送層と同様にして蒸着し成膜を行った。この時の、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体蒸着時の真圧度は  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は  $0.2$  nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は  $30$  nm であった。なお、上記の正孔輸送層4及び発光層5、電子輸送層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

40

【0082】

ここで、電子輸送層6までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出した。次に陰極7蒸着用のマスクとして  $2$  mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して、有機層と同様にして装置内の真圧度が  $2 \times 10^{-6}$  Torr (約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。

【0083】

50

陰極 7 として、先ず、フッ化リチウム (LiF) をモリブデンポートを用いて、蒸着速度  $0.02 \text{ nm/s}$ 、真空中度  $7.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $9.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ) で、 $0.5 \text{ nm}$  の膜厚で電子輸送層 6 の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度  $0.5 \text{ nm/s}$ 、真空中度  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  (約  $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ) で膜厚  $80 \text{ nm}$  のアルミニウム層を形成して陰極 7 を完成させた。以上の 2 層型陰極 7 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

#### 【0084】

以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 4 に、駆動寿命を表 5 に示す。表 4 において、発光輝度は  $250 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度での値、発光効率は  $100 \text{ cd/m}^2$  での値、輝度／電流は輝度－電流密度特性の傾きを、電圧は  $100 \text{ cd/m}^2$  での値を各々示す。表 5 において、駆動寿命は初期輝度  $300 \text{ cd/m}^2$ 、 $85^\circ\text{C}$  駆動での輝度半減時間を示す。  
10

#### 【0085】

表 4 に示すように、例示化合物 1 を含む正孔輸送層の使用により、駆動電圧の低下が達成され、高輝度、高効率の素子が得られたことがわかる。表 5 より、駆動寿命の長い、耐熱性に優れる素子が得られたことが明らかである。

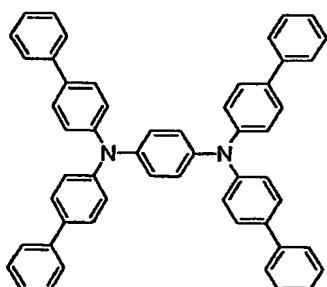
#### 【0086】

##### 比較例 1

正孔輸送層 4 の材料として、例示化合物 1 の代わりに WO 95/09147 に記載の下記化合物 (A-3)

#### 【0087】

#### 【化 15】



(A-3)

#### 【0088】

用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして有機電界発光素子を作成した。この素子の発光特性を表 4 に、駆動寿命を表 5 に示す。

化合物 (A-3) は、実施例 2 で用いた本願例示化合物 1 とほぼ同じ分子量を有する類似化合物であるが、表 4 および表 5 から明らかのように、本願発明に係る化合物を用いた方が明らかに優れた素子が得られる。

#### 【0089】

#### 【表 5】

10

20

30

40

表 4

	発光輝度 [cd / m <sup>2</sup> ] @250 mA / cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm / W] @100 cd / cm <sup>2</sup>	輝度 / 電流 [cd / A] @100 cd / cm <sup>2</sup>	電圧 [V] @100 cd / cm <sup>2</sup>
実施例 2	11700	3.3	5.5	5.3
比較例 1	10730	2.8	5.2	5.8

【0090】

10

【表 6】

表 5

	駆動寿命 [h] @ 85°C
実施例 2	780
比較例 1	380

【0091】

20

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、非晶質性および正孔輸送能が高く耐熱性に優れる非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体が提供される。

このような本発明のフェニレンジアミン誘導体を正孔輸送層に用いることにより、低電圧駆動が可能で駆動安定性、耐熱性に優れた安定した発光特性を示す有機電界発光素子を得ることができる。

【0092】

30

従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えば OA コンピューター用は壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子としてはその技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式断面図である。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

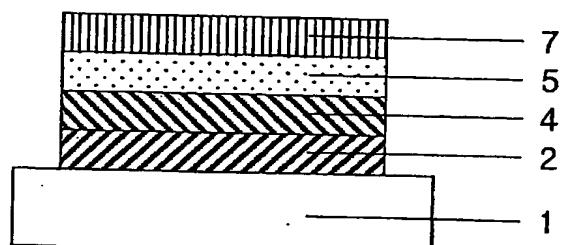
【図 3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

【符号の説明】

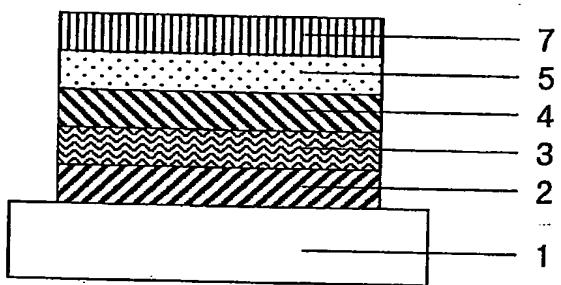
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

40

【図1】



【図2】



【図3】

